

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-111187

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl.

C09D183/04

C08G 77/08

C08J 5/24

H05K 1/03

(21)Application number : 07-269982

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP  
RYODEN KASEI CO LTD

(22)Date of filing : 18.10.1995

(72)Inventor : YANAGIURA SATOSHI  
HIRAMATSU SEIKI  
ADACHI HIROSHI  
KUBOTA SHIGERU  
KOBAYAKAWA MISAO  
HATANAKA YASUSHI

**(54) SILICONE VARNISH, ITS PRODUCTION, AND PREPREG IMPREGNATED WITH SILICONE VARNISH**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a highly heat-resistant silicone varnish having a good shelf stability and an excellent curability (reactivity) and a prepreg impregnated with the silicone varnish.

**SOLUTION:** This varnish consists of a silicone oligomer (A) having an intrinsic viscosity at 25° C of 0.1-10cm<sup>3</sup>/g and obtained by the condensation through dehydration by heating of a dialkoxysilane having one or two kinds of groups selected among phenyl and 1-3C alkyl groups and having 1-4C alkoxy groups, a phenyltrialkoxysilane or a methyltrialkoxysilane having 1-4C alkoxy groups, an inorganic acid that does not contain metal and contains at least one of chlorine atom and phosphorus atom or an organic acid having a PKa value of 0.8 to 6, and water or a solvent mixture comprising water and a water-soluble organic solvent except an aliphatic monohydric alcohol, a component (B) comprising an aliphatic monohydric alcohol or a solvent mixture containing it, and a condensation catalyst (C) containing a metal atom.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3258873

[Date of registration]

07.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-111187

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I            | 技術表示箇所  |
|---------------------------|-------|---------|----------------|---------|
| C 0 9 D 183/04            | PMT   |         | C 0 9 D 183/04 | PMT     |
| C 0 8 G 77/08             | NUD   |         | C 0 8 G 77/08  | NUD     |
| C 0 8 J 5/24              | CFH   |         | C 0 8 J 5/24   | CFH     |
| H 0 5 K 1/03              | 6 1 0 | 7511-4E | H 0 5 K 1/03   | 6 1 0 T |

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平7-269982

(22) 出願日 平成7年(1995)10月18日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(71) 出願人 000236067

菱電化成株式会社  
兵庫県三田市三輪2丁目6番1号

(72) 発明者 柳浦 聡

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(72) 発明者 平松 星紀

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーンワニス、その製法およびシリコーンワニス含浸プリプレグ

(57) 【要約】

【課題】 保存安定性が良好で硬化性（反応性）に優れた高耐熱性シリコーンワニスおよびシリコーンワニス含浸プリプレグを提供する。

【解決手段】 (A) (1) フェニル基および炭素数1～3のアルキル基のうちの1種または2種を有し、炭素数1～4のアルコキシ基を有するジアルコキシシラン、

(2) 炭素数1～4のアルコキシ基を有するフェニルトリアルコキシシランまたはメチルトリアルコキシシラン、

(3) 金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少なくとも1種を含む無機酸またはP K a 値が0.8～6である有機酸、および(4) 水または水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤の混合物を加熱下、脱水縮合してえられた25℃での固有粘度が0.1～10 cm<sup>3</sup>/gのシリコーンオリゴマー、

(B) 脂肪族一価アルコールまたはそれを含む混合溶剤ならびに(C) 金属原子を含む縮合触媒からなるシリコーンワニス、その製法およびシリコーンワニス含浸プリプレグ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (1) フェニル基および炭素数1～3のアルキル基のうちの1種または2種を有し、炭素数1～4のアルコキシ基を有するジアルコキシシラン、

(2) 炭素数1～4のアルコキシ基を有するフェニルトリアルコキシシランまたはメチルトリアルコキシシラン、(3) 金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少なくとも1種を含む無機酸またはP K a値が0. 8～6である有機酸、および(4) 水または水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤の混合物を加熱下、脱水縮合してえられた25℃での固有粘度が0. 1～10 cm<sup>3</sup>/gのシリコンオリゴマー、

(B) 脂肪族一価アルコールまたはそれを含む混合溶剤ならびに

(C) 金属原子を含む縮合触媒からなるシリコンワニス。

【請求項2】 水または水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤(4)がグリコールエーテルを含む溶剤である請求項1記載のシリコンワニス。

【請求項3】 金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少なくとも1種を含む無機酸またはP K a値が0. 8～6である有機酸(3)が、リン酸、塩酸、シュウ酸、酢酸またはギ酸である請求項1または2記載のシリコンワニス。

【請求項4】 金属原子を含む縮合触媒(C)が、有機酸スズ塩、有機酸鉛塩、有機酸コバルト塩、有機酸亜鉛塩、有機酸マンガン塩、有機酸鉄塩または炭素数1～4のアルコキシ基もしくは炭素数1～4のアルコキシ基およびアセトキシ基を含むモノチタン化合物であり、有機酸がヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸またはナフテン酸である請求項1、2または3記載のシリコンワニス。

【請求項5】 請求項1、2、3または4記載のシリコンワニスを補強布、不織布またはフィラメントに含浸させて、タックがない状態まで乾燥させたシリコンワニス含浸プリプレグ。

【請求項6】 請求項5記載のシリコンワニス含浸プリプレグを複数枚重ねて熱硬化させてえられた複合材料。

【請求項7】 請求項5記載のシリコンワニス含浸プリプレグを基材にかぶせてまたは巻き付けて熱硬化させてなる複合材料。

【請求項8】 請求項6記載の複合材料の両面または片面に金属層を設けたプリント基板用積層板。

【請求項9】 請求項8記載のプリント基板用積層板を用いて作製された片面または両面に回路が形成されたプリント基板を2～15枚重ね、層間に請求項5記載のシリコンワニス含浸プリプレグを挟み込み熱プレス成形することによりえられた多層構造を有するプリント基

板。

【請求項10】 請求項1、2、3または4記載のシリコンワニスと無機の粉体、粒子またはウィスカーとの混合物を加熱して脱溶媒してえられたフィルム状物または固体を粉碎したものを成形してなる複合成形体。

【請求項11】 請求項1、2、3または4記載のシリコンワニス硬化物を層間絶縁膜として用いた電子回路モジュール用ビルドアップ多層基板。

【請求項12】 (A) (1) フェニル基および炭素数1～3のアルキル基のうちの1種または2種を有し、炭素数1～4のアルコキシ基を有するジアルコキシシラン、(2) 炭素数1～4のアルコキシ基を有するフェニルトリアルコキシシランまたはメチルトリアルコキシシラン、(3) 金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少なくとも1種を含む無機酸またはP K a値が0. 8～6である有機酸、および(4) 水または水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤の混合物を加熱下、脱水縮合してえられる25℃での固有粘度が0. 1～10 cm<sup>3</sup>/gのシリコンオリゴマーをえたのち、

(B) 脂肪族一価アルコールまたはそれを含む混合溶剤ならびに

(C) 金属原子を含む縮合触媒を加えることを特徴とするシリコンワニスの製法。

【請求項13】 水または水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤(4)がグリコールエーテルを含む溶剤である請求項12記載のシリコンワニスの製法。

【請求項14】 金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少なくとも1種を含む無機酸またはP K a値が0. 8～6である有機酸(3)が、リン酸、塩酸、シュウ酸、酢酸またはギ酸である請求項12または13記載のシリコンワニスの製法。

【請求項15】 金属原子を含む縮合触媒(C)が、有機酸スズ塩、有機酸鉛塩、有機酸コバルト塩、有機酸亜鉛塩、有機酸マンガン塩、有機酸鉄塩または炭素数1～4のアルコキシ基もしくは炭素数1～4のアルコキシ基およびアセトキシ基を含むモノチタン化合物であり、有機酸がヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸またはナフテン酸である請求項12、13または14記載のシリコンワニスの製法。

【請求項16】 請求項1、2、3または4記載のシリコンワニスと無機の粉体、粒子またはウィスカーとの混合物を加熱して脱溶媒してえられたフィルム状物または固体を粉碎したものを熱プレスによりまたは成形機で成形することを特徴とする複合成形体の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、300℃以上の連続耐熱性を有し、可撓性、成形性に優れるため、コーテ

ィング剤、積層板、断熱材、保護材、成形体、層間絶縁膜、プリント基板用材料などとして用いることが可能なシリコンワニスおよびそれを用いた含浸プリプレグを製造し、使用する技術分野に属する。

#### 【0002】

【従来の技術】従来の有機材料のばあい、300℃以上の連続耐熱性がえられず、一方、無機材料のばあい、無機材料をうるために1000℃以上の焼成が必要であり、しかも可撓性に欠けるため、複合化しても曲げ強度が弱い。

【0003】前記無機材料の欠点を改善する方法として、アルコキシシランの縮重合を用いて無機ポリマーを合成する例が多く開示されている（たとえば特開平4-65477号公報、特開平4-106172号公報、特開平6-240143号公報および特開昭63-278977号公報）。

【0004】一方、2官能と3官能のアルコキシシランを組み合わせたコーティング剤は当該技術分野においてよく知られており、このコーティング剤を製造する際の縮重合反応を調整することにより残留シラノール基量を調整し、粘度を調整することができることが知られている（たとえば特開平2-254976号公報および特開平4-180977号公報）。

【0005】このばあいの縮重合反応触媒としては、特開平2-284976号公報に見られるように、縮合促進能力の強いアルコキシチタンや有機酸金属塩が用いられている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、縮重合促進能力の強い縮重合触媒を使用すると、シラノール基量を調整しながら縮重合させる際にゲル化が起こりやすい。また、触媒が含有されたままでは保存安定性がわるく、中和して取り除かなくてはならない。したがって、現在市販のものでも、分子量の高いものは使用直前に縮重合触媒を添加するタイプになっている。

【0007】一方、塩酸、リン酸などの縮合促進能力の比較的弱い触媒を用いるばあい、ワニスの保存安定性は良好ではあるが硬化速度が遅く、ネットワーク化が充分に進行しない。

【0008】本発明は縮重合させる際に粘度調整が容易でゲル化が起こりにくく、かつ保存安定性が良好で硬化性（反応性）に優れた高耐熱性シリコンワニスおよびそれを用いた複合材料、プリント基板を提供しようとするものである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記の問題を改善すべく鋭意検討を重ねた結果、アルコキシシランの縮重合時にゲル化させることなく所定の粘度のものをうるには、モノマーとして2官能と3官能のアルコキシシランのブレンド物を用いるのが好ましく、溶剤として

は脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤、触媒としては金属を含まない加水分解酸触媒が好ましいことを見出した。

【0010】また、所定の粘度のものをえたのちは、保存安定性の観点から脂肪族一価アルコール系溶剤を含む有機溶剤の添加が好ましく、硬化促進のためには金属を含まない加水分解酸触媒だけでは不十分であり、有機酸金属塩またはチタンのアルコキシドなどの添加が効果的であることを見出した。

10 【0011】本発明は前記のごとき知見に基づいてなされたものであり、

(A) (1) フェニル基および炭素数1~3のアルキル基のうちの1種または2種を有し、炭素数1~4のアルコキシ基を有するジアルコキシシラン、(2) 炭素数1~4のアルコキシ基を有するフェニルトリアルコキシシランまたはメチルトリアルコキシシラン、(3) 金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少くとも1種を含む無機酸またはPKa値が0.8~6である有機酸、および(4) 水または水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤の混合物を加熱下、脱水縮合してえられた25℃での固有粘度が0.1~10cm<sup>3</sup>/gのシリコンオリゴマー、

20

(B) 脂肪族一価アルコールまたはそれを含む混合溶剤ならびに

(C) 金属原子を含む縮合触媒を加えてなるシリコンワニス（請求項1）、水または水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤（4）がグリコールエーテルを含む溶剤である請求項1記載のシリコンワニス（請求項2）、金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少くとも1種を含む無機酸またはPKa値が0.8~6である有機酸（3）が、リン酸、塩酸、シュウ酸、酢酸またはギ酸である請求項1または2記載のシリコンワニス（請求項3）、金属原子を含む縮合触媒（C）が、有機酸スズ塩、有機酸鉛塩、有機酸コバルト塩、有機酸亜鉛塩、有機酸マンガン塩、有機酸鉄塩または炭素数1~4のアルコキシ基もしくは炭素数1~4のアルコキシ基およびアセトキシ基を含むモノチタン化合物であり、有機酸がヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸またはナフテン酸である請求項1、2または3記載のシリコンワニス（請求項4）、請求項1、2、3または4記載のシリコンワニスを補強布、不織布またはフィラメントに含浸させて、タックがない状態まで乾燥させたシリコンワニス含浸プリプレグ（請求項5）、請求項5記載のシリコンワニス含浸プリプレグを複数枚重ねて熱硬化させてえられた複合材料（請求項6）、請求項5記載のシリコンワニス含浸プリプレグを基材にかぶせてまたは巻き付けて熱硬化させてなる複合材料（請求項7）、請求項6記載の複合材料の両面または片面に金属層を設けたプリント基板用積層板（請求項8）、請求項8記載のプリント基板用積層板を用いて作

30

40

50

製された片面または両面に回路が形成されたプリント基板を2〜15枚重ね、層間に請求項5記載のシリコンワニス含浸プリプレグを挟み込み熱プレス成形することによりえられた多層構造を有するプリント基板（請求項9）、請求項1、2、3または4記載のシリコンワニスと無機の粉体、粒子またはウィスカーとの混合物を加熱して脱溶媒してえられたフィルム状物または固体を粉碎したものを成形してなる複合成形体（請求項10）、請求項1、2、3または4記載のシリコンワニス硬化物を層間絶縁膜として用いた電子回路モジュール用ビルドアップ多層基板（請求項11）、

（A）（1）フェニル基および炭素数1〜3のアルキル基のうちの1種または2種を有し、炭素数1〜4のアルコキシ基を有するジアルコキシシラン、（2）炭素数1〜4のアルコキシ基を有するフェニルトリアルコキシシランまたはメチルトリアルコキシシラン、（3）金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少くとも1種を含む無機酸またはP K a 値が0.8〜6である有機酸、および（4）水または水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤の混合物を加熱下、脱水縮合してえられた25℃での固有粘度が0.1〜10 cm<sup>3</sup>/gのシリコンオリゴマーをえたのち、

（B）脂肪族一価アルコールまたはそれを含む混合溶剤ならびに

（C）金属原子を含む縮合触媒を加えることを特徴とするシリコンワニスの製法（請求項12）、水または水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤（4）がグリコールエーテル系溶剤である請求項12記載のシリコンワニスの製法（請求項13）、金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少くとも1種を含む無機酸またはP K a 値が0.8〜6である有機酸（3）が、リン酸、塩酸、シュ酸、酢酸またはギ酸である請求項12または13記載のシリコンワニスの製法（請求項14）、金属原子を含む縮合触媒（C）が、有機酸スズ塩、有機酸鉛塩、有機酸コバルト塩、有機酸亜鉛塩、有機酸マンガン塩、有機酸鉄塩または炭素数1〜4のアルコキシ基もしくは炭素数1〜4のアルコキシ基およびアセトキシ基を含むモノチタン化合物であり、有機酸がヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸またはナフテン酸である請求項12、13または14記載のシリコンワニスの製法（請求項15）、ならびに請求項1、2、3または4記載のシリコンワニスと無機の粉体、粒子またはウィスカーとの混合物を加熱して脱溶媒してえられたフィルム状物または固体を粉碎したものを熱プレスによりまたは成形機で成形することを特徴とする複合成形体の製法（請求項16）に関する。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明のシリコンワニスに含まれるシリコンオリゴマー（A）は、（1）フェニル基および炭素数1〜3のアルキル基（具体的にはメチル

基、エチル基、エチル基、プロピル基）のうちの1種または2種を有し、炭素数1〜4のアルコキシ基（具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基）を有するジアルコキシシラン、（2）炭素数1〜4のアルコキシ基（具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基）を有するフェニルトリアルコキシシランまたはメチルトリアルコキシシラン、（3）金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少くとも1種を含む無機酸またはP K a 値が0.8〜6である有機酸、および（4）水または水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤の混合物を加熱下、脱水縮合してえられた25℃での固有粘度が0.1〜10 cm<sup>3</sup>/gのシリコンオリゴマーである。

【0013】前記フェニル基および炭素数1〜3のアルキル基のうちの1種または2種を有し、炭素数1〜4のアルコキシ基を有するジアルコキシシラン（1）は、前記炭素数1〜4のアルコキシ基を有するフェニルトリアルコキシシランまたはメチルトリアルコキシシラン（以下、フェニルまたはメチルトリアルコキシシランともいう）（2）とともに反応し、シリコンオリゴマーを形成する成分であり、シリコンオリゴマー中にジアルコキシシラン（1）に由来する単位が存在するため、硬化物に可撓性が付与され、機械的強度が増加する、また、シリコンオリゴマー中にフェニルまたはメチルトリアルコキシシラン（2）に由来する単位が存在するため、耐熱性が向上し、硬化物は枝分れ構造をとるため乾燥後は室温で固体となる。また系中に4官能アルコキシシランを含むばあいと異なり、急激にゲル化することがないので縮重合反応の制御が容易となる。

【0014】ジアルコキシシラン（1）の具体例としては、ジメチルジアルコキシシラン、フェニルメチルジアルコキシシラン、メチルn-プロピルジアルコキシシラン、エチルメチルジアルコキシシラン、エチルフェニルジアルコキシシランなどがあげられる。前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が好ましい。加水分解性の強さは、この順である。これらのジアルコキシシランは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちでは、ジメチルジアルコキシシラン、フェニルメチルジアルコキシシランが耐熱性がよくなる点から好ましく、メチルn-プロピルアルコキシシラン、エチルメチルジアルコキシシランが可撓性がよくなる点から好ましい。

【0015】また、フェニルまたはメチルトリアルコキシシラン（2）の具体例としては、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちでは、フェニルトリメトキシシランおよびメチルトリメトキシシランが加水分解速度が速

く、硬化物の耐熱性向上に効果的である点から好ましい。

【0016】前記金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少なくとも1種を含む無機酸またはPKa値が0.8~6である有機酸(3)は、ジアルコキシシラン(1)およびフェニルまたはメチルトリアルコキシシラン(2)の加水分解(アルコキシ基の加水分解)を促進し、シラノール基を形成するために使用される触媒である。金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少なくとも1種を含む無機酸またはPKa値が0.8~6である有機酸(3)はネットワークを形成しにくいいため反応条件が適当、たとえば100℃、14時間または150℃、6時間のごとき条件であれば、ほとんどゲル化させることなくアルコキシシランを縮重合させることができる。

【0017】なお、PKa値が0.8未満の酸は加水分解促進効果が低いので、アルコキシシランの加水分解速度が遅く、実用的ではない。また、PKa値が6.0をこえる有機酸は、加水分解速度促進には効果があるもののシラノール基の重縮合促進能力も大きいいため、ワニス製造工程ですぐに、ゲル化がおこってしまい、分子量(固有粘度)を増加させることができない。なぜ塩素原子およびリン原子の少なくとも1種を含む無機酸がよいのかは不明であるが、実験結果としてはそのような結果がえられている。

【0018】金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少なくとも1種を含む無機酸またはPKa値が0.8~6である有機酸(3)の具体例としては、リン酸、塩酸、シュウ酸、酢酸、ギ酸などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのなかでは、リン酸、シュウ酸、酢酸がゲル化防止の点から好ましい。

【0019】加水分解触媒としては、ほかに、たとえば硫酸、スルホン酸、硝酸などがあげられるが、これらのものは加水分解力が強いが、縮重合反応の促進力が過度に強すぎるために、縮重合反応を制御しにくく、そのために反応容器中でゲル化しやすいので用いることができない。本発明に好適に用いられる塩酸も前述のゲル化しやすいという傾向はあるが、低温(100℃程度以下)で縮重合反応させることにより、ゲル化を回避することができる。

【0020】前記水または水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤(4)は、ジアルコキシシラン(1)およびフェニルまたはメチルトリアルコキシシラン(2)を金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少なくとも1種を含む無機酸またはPKa値が0.8~6である有機酸(3)で加水分解してシリコンオリゴマーを形成する際に使用される溶剤であり、これらの成分を溶解するのが好ましく、また、ジアルコキシシラン(1)およびフェニルまたはメチルトリアル

コキシシラン(2)が加水分解したもの、さらにはこれらが縮重合したものが溶解するものであるのが好ましい。このような水または水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤(4)を使用するばあいには、溶剤に含有されるOH基が縮重合を阻害することなく、さらに加水分解後のアルコキシシランおよび縮重合後のオリゴマーを溶解するため均一系で縮重合が進み、その結果、均一な目的生成物がえられる。

【0021】これら縮重合反応において、前記脂肪族一価アルコールは塩基性を示し、シラノール基のSi基に対して求核攻撃しやすいのでシラノール基同士の縮重合を妨げる。一方、二価以上のアルコールは双方向に原子が吸引されるため塩基性を示しにくく、シラノール基の縮重合を殆ど妨げないため、縮重合溶剤として適当である。

【0022】前記脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤の具体例としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールイソプロピルエーテル、ブチルセロソルブ、カルビトール、ブチルカルビトール、ジエチレングリコールアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、メトキシメトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノアセテートなどのグリコールエーテル系溶剤、エチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどのグリコール系溶剤、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの含チツ素系溶剤、ジメチルスルフォキシドなどがあげられる。これらを使用するばあい、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちではグリコールエーテル系溶剤が加水分解したアルコキシシランおよびその縮合体に対する溶解性がよいという点から好ましい。

【0023】前記水または水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤(4)における脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤のかわりに、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロパノールなどの脂肪族一価アルコールを使用するばあい、シラノール基と結合または溶媒和して縮重合を阻害しやすいため、縮重合反応の制御が行ないにくく、あとの縮重合工程では系外に流出させなければならないので、脂肪族一価アルコール以外の有機溶剤を用いる方が好ましい。なお、縮重合工程では、ジアルコキシシラン(1)およびフェニルまたはメチルトリアルコキシシラン(2)の加水分解によって生成する脂肪族一価アルコールを系外に流出させるのが好ましい。

【0024】なお、水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤を使用するばあい、水の割合が系中に含まれるアルコキシシランのアルコキシ基に

対して、0.5～3.0当量であるのが反応速度が速く、系の均一性を保持する点から好ましい。水の割合が前記の範囲より多いと、系中で層分離する傾向がある。

【0025】前記ジアルコキシシラン(1)～水または水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤(4)からシリコンオリゴマー溶液を製造する際の各成分の使用割合としては、ジアルコキシシラン(1)100部(重量部、以下同様)に対してフェニルまたはメチルトリアルコキシシラン(2)150～500部、さらには165～1650部が硬化物の機械的強度および耐熱性が向上する点から好ましく、これらの合計量100部に対して金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少くとも1種を含む無機酸またはPKa値が0.8～6である有機酸(3)0.1～10.0部、さらには0.2～2.0部が縮重合反応制御の容易さから好ましい。そして、前記のごとき(1)～(2)の成分に含まれるアルコキシ基の量に対し0.5～3.0当量になるように水を添加するのが反応速度が速く、系の均一性を保持する点から好ましい。また脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤の添加は必ずしも必要ではないが、縮重合反応を遅くしたり、高分子量の物をえたく、希釈による低粘度化が必要なばあいには添加する方が好ましい。たとえば固有粘度 $3\text{ cm}^3/\text{g}$ (25℃)のオリゴマーをえるばあい、成分初期濃度が25～60%になるように希釈するのが好ましい。

【0026】本発明に使用するシリコンオリゴマー(A)は、前記(1)～(4)の成分からなる混合物を加熱下、脱水縮合してえられる25℃での固有粘度が $0.1\sim 10\text{ cm}^3/\text{g}$ 、さらには $0.5\sim 7\text{ cm}^3/\text{g}$ 、E型回転粘度計を用いて固形分50%(重量%、以下同様)としてトルエン/イソプロパノール=1/1(重量基準)を溶媒として25℃で測定してえられる粘度としては、 $5\sim 5000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、さらには $10\sim 2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であるのが好ましい。

【0027】また、シリコンオリゴマーを溶液として用いるばあい、前記シリコンオリゴマーを10%以上、さらには30%以上の濃度になるように含有する溶液であるのが好ましい。なお溶剤は添加する脂肪族一価アルコールと相溶し、かつえられたオリゴマーを溶解するものではなくてはならない。

【0028】前記加熱下、脱水縮合する際の条件については、後述するシリコンワニスの製法において説明する。

【0029】前記固有粘度は、25℃恒温層中ユベローデ粘度計を用い、トルエン/イソプロパノール=1/1(重量基準)の稀薄溶液を用いて測定した値であり、前記固有粘度が前記範囲内のばあいには乾燥したときに固体(タックフリー)となりかつ、加熱により溶融または軟化し成形可能となるが、前記範囲をはずれると、乾燥しても液体のままであったり、高温でも溶融も軟化せず

成形不可能となる。

【0030】本発明のシリコンワニスには、前記シリコンオリゴマー溶液(A)とともに、脂肪族一価アルコールまたはそれを含む混合溶剤(B)および金属原子を含む縮合触媒(C)が含まれる。

【0031】脂肪族一価アルコールまたはそれを含む混合溶剤(B)は、えられたシリコンオリゴマー溶液(A)に添加することにより、シリコンオリゴマー溶液(A)を含むシリコンワニスの保存安定性を改善するための成分である。

【0032】脂肪族一価アルコールまたはそれを含む混合溶剤(B)を添加することによりシリコンオリゴマー溶液(A)を含むシリコンワニスの保存安定性が改善される理由は、明確に判明しているわけではないが、縮重合後のシリコンオリゴマーに残存しているシラノール基がキャップまたは溶媒和されるなどするためであろうと推察される。

【0033】脂肪族一価アルコールまたはそれを含む混合溶剤(B)における脂肪族一価アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ノルマルプロパノール、イソブタノール、ターシャリーブタノール、ノルマルブタノールなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちでは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ノルマルプロパノールが保存安定性、縮重合触媒の溶解性の点から好ましい。

【0034】前記金属原子を含む縮合触媒(C)は、本発明のシリコンワニスが使用され、溶剤が揮発したのち加熱されることによってシリコンオリゴマーのネットワーク形成がすみやかにすすみ、ゲル化して、強靱な硬化物が短時間でえられるようにするための成分である。

【0035】金属原子を含む縮合触媒(C)の具体例としては、ナフテン酸、オクテン酸、ヘプタン酸、ノナン酸などのスズ、鉛、亜鉛、コバルト、マンガン、鉄の各種塩、炭素数1～4のアルコキシ基(具体的にはメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ノルマルプロポキシ、ノルマルブトキシ、イソブトキシなどがあげられる)または前記と同じ炭素数1～4のアルコキシおよびアセトキシを含むモノチタン化合物などがあげられる。その具体例としては、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸スズ、ナフテン酸鉄、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸マンガン、オクテン酸亜鉛、オクテン酸コバルト、オクテン酸鉛、オクテン酸スズ、ヘプタン酸亜鉛、ヘプタン酸コバルト、ヘプタン酸鉛、ノナン酸亜鉛、ノナン酸鉛、ノナン酸スズ、ノナン酸コバルト、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラノルマルプロポキシチタン、テトラノルマルブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、ジノルマルプロポキシジアセトキシチタン、ジイソプロポ

キシジアセトキシチタン、ジエオキシジアセトキシチタン、ジメトキシジアセトキシチタンなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちでは、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸スズ、ナフテン酸鉄、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸マンガン、オクテン酸亜鉛、オクテン酸コバルト、オクテン酸鉛、オクテン酸スズ、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラノルマルプロポキシチタン、テトラノルマルブトキシチタンがシラノール縮重合に対する触媒効果が大きい点から好ましい。

【0036】本発明のシリコンワニスにおけるシリコンオリゴマー（A）、脂肪族一価アルコールまたはそれを含む混合溶剤（B）および金属原子を含む縮合触媒（C）の含有割合としては、シリコンオリゴマー溶液（A）100部（固形分）に対して脂肪族一価アルコールまたはそれを含む溶剤（B）20～500部、さらには25～300部がオリゴマー溶液の保存安定性と乾燥速度の点から好ましく、また固有粘度が高いオリゴマーは脂肪族一価アルコールに溶解しにくくなるので混合溶剤を用いるのが好ましい。また、金属原子を含む縮合触媒（C）0.04～1.6部、さらには0.08～0.8部が反応効率と硬化物の耐熱性の点から好ましい。

【0037】つぎに、本発明のシリコンワニスの製法について説明する。

【0038】シリコンオリゴマー溶液（A）の製法にはとくに限定はないが、ジアルコキシシラン（1）およびフェニルまたはメチルトリアルコキシシラン（2）を加水分解するばあいには発熱するため、液温が40℃以上に昇温しないように、製造スケールに応じて添加速度の制御、冷却装置の導入などするのが好ましい。

【0039】各アルコキシシランは一括して加水分解して用いてもよく、別々の容器で予め加水分解して用いてもよいが、別々の容器で予め加水分解して用いる方が、加水分解反応速度の違いによる系の不均一化や不均一な縮合が妨げられ、さらには加水分解の終点（発熱が終了し、系が均一になった点）が明確にわかる点から好ましい。一括したばあい、加水分解性の強い方が先に分解してしまい、加水分解性の弱い方の加水分解の際の反応熱で加水分解性の強い成分だけが先に縮合してしまいやすくなる。

【0040】アルコキシシランの加水分解は、水、金属を含まずかつ、塩素原子およびリン酸原子の少なくとも1種を含む無機酸またはPKa値が0.8～6である有機酸、使用されるばあいには脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤を混合した容器に発熱量に応じてアルコキシシランを添加するのが温度上昇によるゲル化や環状化を防止する点から好ましい（具体的には液温が20～40℃に維持されるようにする）。

【0041】前記脂肪族一価アルコールを除く水溶性有

機溶剤が使用されるばあいには、脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤は最初から全量加えておいてもよく、アルコキシシランの添加に応じて順次加えてもよいが、最初から全量加えておく方が、初期の温度管理がやりやすく、また、作業が簡単になるという点から好ましい。

【0042】アルコキシシランを添加したのち液温が上昇した時点で加水分解反応は開始しており、具体的には液温が20～40℃に維持されるようにするのが好ましい。なお、加水分解にともなって生成するアルコールは、縮重合時に系外に除去される。

【0043】ジアルコキシシラン（1）とフェニルまたはメチルトリアルコキシシラン（2）との加水分解を別々に行なったばあいには、加水分解した2種の溶液を所定の割合で混合したのち、また、ジアルコキシシラン（1）とフェニルまたはメチルトリアルコキシシラン（2）との加水分解を一括して行なったばあいには、そのままつぎの縮重合工程にうつせばよい。

【0044】縮重合工程ではアルコキシ基の分解によって生成したアルコールを系外に流出させる方が好ましいので、反応容器に冷却管の先に液溜めを付けたものを取り付け、アルコールを系外に流出させる。

【0045】縮重合温度は60～180℃、さらには90～150℃が好ましい。縮重合温度が、60℃より低いばあいには、縮重合に時間がかかるため実用的でなく、180℃をこえるばあいにはゲル化し易くなり、分子量の制御が困難になる。

【0046】縮重合反応温度は、系に含まれる揮発成分の沸点に影響を受けるため、たとえばメトキシシランを用いたばあいは、生成したメタノールが揮発するため反応容器内の液温が80℃程度で一旦安定し、メタノールが系外にでたのち、再び昇温が始まり、目標温度（たとえば、150℃程度）まで上昇する。目標温度まで上昇後は温調により精密に（たとえば155℃をこえない温度に）制御するのが好ましい。なお、昇温速度は反応容器の構造や、スケールにより左右される。

【0047】反応溶剤としてメチルセロソルブを用いたばあいは、生成したメタノールが揮発するため80℃付近で一度温度が安定し、メタノールが系外に流出するにつれて徐々に昇温し、150℃まであがる。

【0048】縮重合時間は、目的とするシリコンオリゴマーの重合度、反応量、温度、反応温度などによっても異なる。

【0049】目的の重合度（または粘度）に達したら反応を停止し、冷却すればよい。高重合度のものをえたいばあいには、生成物の粘度が高く作業性がよくないため、反応途中で水に対する溶解性の低い溶剤、たとえばトルエンを加え、反応容器に抽出ディーン・スターク（DEAN STARK）分液管を付けてトルエン層のみを反応容器に還流させることにより、反応容器内の溶

10

20

30

40

50



液の固形分濃度の増加を防ぐことができる。

【0050】冷却後、脂肪族一価アルコールまたはそれを含む混合溶剤(B)を加える。

【0051】加える脂肪族一価アルコールまたはそれを含む混合溶剤(B)の量は、仕込みアルコキシ基の少くとも1/4倍当量であるのが、溶液の保存安定性の点から好ましく、さらには1/3倍当量以上であるのが好ましい。

【0052】添加する溶剤はアルコール系溶剤のみであってもなら問題は無いが、えられた縮重合物を溶解させることができるものであるのが好ましいため、他の溶剤と併用してもよい。

【0053】前記他の溶剤の具体例としては、たとえばトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム、シクロヘキサノン、カルビトール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ジメチルホルムアミド、ニトロベンゼンなどがあげられる。これらの溶剤はかならずしも添加する必要がなく、さらに添加するタイミングも縮合反応中でも、反応終了後でもよい。ただし、反応途中に添加する場合は系中のオリゴマーへの溶解性を確かめる必要がある。

【0054】えられた溶剤を含むシリコンオリゴマー溶液にシラノール縮重合触媒である金属原子を含む縮合触媒(B)が添加される。一般に金属原子を含む縮合触媒(B)を加えると、シリコンオリゴマー溶液の保存安定性が著しく損われるが、本発明のシリコンワニスにはアルコール系溶剤が含まれているのでシラノール基の縮重合が抑制され、シリコンワニスを安定に保つことができる。

【0055】このようにしてえられたシリコンワニスは密栓して45℃で半年保存しても粘度の上昇が見られない安定なものである。

【0056】前記のごとき本発明のシリコンワニスの製法の一実施態様として、つぎのものがあげられる。

【0057】メチルセロソルブ(以下、MCSともいうこともある)0~600部、リン酸10%水溶液1~20部、水80~490部をビーカーにとり、これを攪拌しながらフェニルトリメトキシシラン(以下、PTMOSともいう)300部を少量ずつ加え、そのまま30分間攪拌し、溶液(a)をえる。

【0058】これとは別にMCS 0~300部、リン酸10%水溶液1~10部、水6~165部をビーカーにとり、これを攪拌しながらジメチルジメトキシシラン(以下、MCSともいうこともある)18.2~182部を少量ずつ加え、そのまま20分間攪拌し、溶液(b)をえる。

【0059】先に液溜め(たとえば、エルレンマイヤーフラスコ、ビーカー、バケツなどのようなもの)が付いた冷却管、温度計および攪拌羽根を備えた反応容器に、

前記の溶液(a)および(b)を入れ、反応容器を加熱する。液溜めにメタノールを主成分とした液体が溜まりだすと、反応容器内の溶液の温度が序々に上昇するので、120~150℃を目安に反応容器内の溶液の温度調節を行なう。

【0060】反応容器内の溶液の温度が序々に上昇し、80℃をこえた時点から、反応容器内の生成物をサンプリングしてE型回転粘度計で粘度測定を行なう。サンプリング間隔は30~60分間程度であることが好ましい。なお、この測定はトルエン/イソプロパノール=1/1(重量基準)溶液で固形分40%に希釈したのち行なう。ここで、回転粘度が120mPa・sに達したところで反応容器を放冷し、内容物温度を使用する脂肪族一価アルコールの沸点以下の温度に下げる。

【0061】ただし、最終目標粘度(回転粘度)が120mPa・s以下であれば、目標粘度に達し次第、反応容器温度を使用する脂肪族一価アルコールの沸点以下の温度に下げたのち、脂肪族一価アルコール20部以上を投入し、反応を停止させる。

【0062】一方、最終目標粘度(回転粘度)が120mPa・sをこえるものであるばあいには、内容物の温度を100℃まで下げたのち、トルエン、キシレンなど沸点が100℃以上の非水溶性溶剤を20~150部を加え、反応容器より冷却管をはずし、ディーン・スターク分液管に付けかえる。そこで、再び加熱を行ない、系内を還流させる。非水溶性溶剤と水とが蒸発するが、ディーン・スターク管により、非水溶性溶剤のみが系内に還流し、水は系外に除去される。反応容器中のシリコン縮重合物の粘度(回転粘度)が目標値に達したところで、反応容器を放冷し、内容物温度を使用する脂肪族一価アルコールの沸点以下の温度に下げる。

【0063】生成物に関するさらに詳細な情報はNMR( $^1\text{Si}$ )を用いてえることができる。たとえばフェニルメチルメトキシシランとジメチルジメトキシシランとを用いて合成した生成物に関しては、前記NMRにおいて、 $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ は-5~-10ppm( $\text{D}_1$ )に、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OSi})_2$ は-15~-25ppm( $\text{D}_2$ )に、 $\text{Ph}-\text{Si}(\text{OSi})(\text{OH})_2$ は-55~-65ppm( $\text{T}_1$ )に、 $\text{PhSi}(\text{OSi})_2(\text{OH})$ は-65~-75ppm( $\text{T}_2$ )に、 $\text{PhSi}(\text{OSi})_3$ は-75~-85ppm( $\text{T}_3$ )に該当する。前記NMRスペクトルより生成物の( $\text{D}_1+\text{T}_1+\text{T}_2$ )と( $\text{D}_2+\text{T}_3$ )との面積比は70:30~10:90であり、シラノール基の残存とシロキサン結合による縮重合とが確認された。ただしこの面積比に定量性はないため残存シラノール基量を直接定量的に表わすものではないので生成物同定はIRで確認するだけでも充分である。

【0064】このようにして、所望の粘度に調節した内容物を含む反応容器に、前記内容物100部に対して、

イソプロピルアルコール、エタノールまたはノルマルブタノールなどの脂肪族一価アルコールを20部以上加え、系が均一になるまで充分に攪拌する。さらにナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、オクテン酸鉛またはアルコキシチタンなどの金属原子を含む重合触媒0.1~2部（前記内容物100部に対する部数）を10倍の重量の脂肪族アルコール系溶剤に溶かしたのちに加え、充分に攪拌することにより、好適なシリコンワニスがえられる。

【0065】このようにしてえられたシリコンワニスの分子量は、固有粘度計で相対的に評価できる。えられたシリコンワニスの固有粘度（25℃）は0.1~1.0 cm<sup>3</sup>/gまたは縮重合に伴うシラノール基の減少は赤外線スペクトルの900 cm<sup>-1</sup>付近のピーク面積の減少で判断できる。ただし、硬化させるとシラノール基の縮合によるシロキサン結合の増加によりシロキサン結合のピークが広がり、シラノール吸収にかぶさってしまうので判断がつかなくなる。

【0066】また、えられたワニスを乾燥、硬化させたのちの耐熱性はTGA（熱分量分析）で評価することができる。たとえば大気中で5%重量減少する温度は300~500℃である。

【0067】本発明のシリコンワニスは幅広い用途を有しており、たとえばプリプレグ、プリプレグから製造されるプリント基板用積層板やプリント基板、その他の各種複合材料、複合成形体、電子回路モジュール用ビルドアップ多層基板などの製造に使用される。

【0068】たとえば、本発明のシリコンワニスをシリコンワニス含浸プリプレグの製造に使用するばあい、シリコンワニスを補強布、不織布またはフィラメントに含浸させて、タックがない状態まで乾燥させることにより、シリコンワニス含浸プリプレグを製造することができる。

【0069】前記補強布の具体例としては、ガラス繊維、カーボン繊維、アラミド繊維などから製造された織物（たとえばガラスクロス、カーボンクロス、アラミドクロスなど）などであって、重量が150~250 g/m<sup>2</sup>程度のものがあげられる。

【0070】また、前記不織布の具体例としては、アルミナ、シリコンカーバイト、アラミド、PAN系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維などから製造されたアルミナシート、SiCFシート、炭素繊維シートなどの不織布があげられる。

【0071】さらに、前記フィラメントの具体例としては、ガラス、アラミド、シリコンカーバイトなどから製造された、ガラス繊維、アラミド繊維、SiCFがあげられる。

【0072】前記補強布、不織布またはフィラメントに含浸させるシリコンワニスとしては、粘度（25℃）30~200 cP程度、固有粘度（25℃）1~10 c

m<sup>3</sup>/g程度、固形分率30~80%程度のワニス为好ましいが、プリプレグの用途により固有粘度の最適範囲は異なる。たとえばえられたシリコンワニス含浸プリプレグを複数枚、具体的には2~100枚、好ましくは10~60枚重ねて積層した積層板作製用プリプレグとして使用するばあいで、プレスを用いて成形するばあいには、固有粘度（25℃）3~6 cm<sup>3</sup>/gのものが好ましい。また、たとえばえられたシリコン含浸プリプレグを基材にかぶせてまたはリボン状にして巻き付けて熱硬化させたり、プレスを用いずに積層するようなばあいには、熔融粘度が低い方が好ましいので、固有粘度（25℃）1~4 cm<sup>3</sup>/gのものが好ましい。

【0073】前記シリコンワニス含浸プリプレグにおけるシリコンワニス（固形分）と補強布、不織布またはフィラメントとの割合としては、成形品の機械的強度の点から、処理比（乾燥後のプリプレグ重量/含浸前の補強布、不織布またはフィラメントの重量）が、補強布を用いたばあい1.2~3.0、さらには1.3~2.5が好ましく、不織布のばあい1.3~5.0、さらには1.4~3.0が好ましく、フィラメントのばあい1.5~7.0、さらには1.7~4.0が好ましい。

【0074】前記シリコンワニス含浸プリプレグの厚さとしては、補強布を用いたばあい、0.05~0.5 mm、さらには0.1~0.3 mm、不織布を用いたばあい、0.1~1.5 mm、さらには0.3~5 mm、フィラメントを用いたばあい、0.2~8 mm、さらには0.3~5 mmであるのが、プリプレグの乾燥速度およびその成形物の曲げ強度の点から好ましい。

【0075】前記のごときシリコンワニス含浸プリプレグは、補強布などにシリコンワニスを常法にしたがって含浸させたのち、たとえば120℃程度で10分間程度加熱する方法などで乾燥させ、タックのない状態にすることによって製造される。製造されたプリプレグは、使用したシリコンワニスが金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少なくとも1種を含む無機酸またはPKa値が0.8~6である有機酸を用いて製造した保存安定性のよいものであるため、溶剤が除去されたのちも保存安定性がよい。プリプレグの保存安定性は、通常30℃で3カ月がめどであるが、本発明のものは45℃で6カ月以上の保存安定性を有する。なお、従来のシリコンワニスから製造されたプリプレグのばあい、30℃で1カ月程度しか保存できない。

【0076】また、タックフリーになるまで乾燥させたプリプレグ中にもプリプレグの保存安定性を維持するのに有効な脂肪族一価アルコールが残存しており、これらはシラノール縮合を阻害するので、プリプレグの保存安定性も向上する。

【0077】前記シリコン含浸プリプレグを複数枚（通常2~50枚）重ねて熱硬化させてえられた複合材料は、厚さが0.3~8 mm程度で、優れた機械強度を

10

20

30

40

50

有し、ガラスーエポキシ積層板に比べ誘電率が低く、誘電損失が小さいという特性を有するものである。それゆえ、複合材料の両面または片面に銅、アルミなどからなる厚さ15〜80 $\mu$ m程度の金属層を設けることにより、プリント基板用積層板として使用することができる。

【0078】前記プリント基板用積層板の片面または両面に回路を形成することによりプリント基板を製造することができ、さらに、このようにして製造したプリント基板を2枚以上、好ましくは2〜15枚重ね、プリント基板とプリント基板との間に前記シリコンワニス含浸プリプレグを挟み込み、熱プレス成形することにより、多層構造を有するプリント基板を製造することができる。

【0079】前記シリコン含浸プリプレグを基材にかぶせたり、巻き付けたりしたのち熱硬化させて複合材料を製造するばあいの基材としては、銅管、鋼管、ステンレス管、アルミ管などの管体の周りにプリプレグを巻き付け、加熱硬化してえられる熱媒体用パイプ、ガラスーエポキシ積層板の両面または片面にプリプレグを被覆して熱プレスした耐熱性積層板、金型の側面および裏面をプリプレグで被覆し、加熱硬化させてえられる放熱が少く熱効率の高い成形用金型などがあげられ、とくに曲面、矩形面、あるいは長尺物のように加圧が困難であるものの表面にも容易に密着させて被覆できる点から、ヒータや熱媒体用パイプの断熱や絶縁のために好適に用いることができる。

【0080】本発明のシリコンワニスは、前記のごとくプリプレグを製造するかわりに、シリコンワニスと無機の粉体、粒子またはウィスカーとの混合物を製造し、加熱して脱溶媒してフィルム状物をえたり、固体をえたりして用いてもよい。

【0081】このばあいのシリコンワニスとしては、その粘度が1000〜50000cP、固有粘度が2〜10cm<sup>3</sup>/g、固形分率が30〜80%のものであることが、脱泡性がよく、乾燥プロセスが容易であり、粉末化およびフィルム化が可能（粘着しないため）であり、粉末またはフィルムからの成形性がよいなどの点から好ましい。

【0082】シリコンワニスと混合される前記無機の粉体、粒子またはウィスカーとしては、カーボン、アルミナ、シリカ、チッ化ホウ素、チッ化ケイ素、アラミド、酸化チタン、PZTなどがあげられ、粉体または粒子であるばあい、その径が5〜100 $\mu$ mであるものが、粒子のもつ特性（たとえば、高熱伝導性、高誘電率性など）を樹脂成形物に効果的に付与可能しやすい点から好ましく、ウィスカーであるばあい、平均形状が繊維直径0.5〜15 $\mu$ m、長さ5〜500 $\mu$ mのものが好ましい。

【0083】前記シリコンワニスに対する、無機の粉

体、粒子またはウィスカーの混合比は、無機の粉体、粒子またはウィスカーが成形物の50〜90容量%程度であることが、粒子のもつ特性（たとえば、高熱伝導性、高誘電率性など）を樹脂成形物に効果的に付与しやすく、かつ成形体としての強度を十分に維持できる点から好ましい。

【0084】また、この混合物は、縮合反応が進まないように、室温〜80℃程度の低温で乾燥させることが好ましく、この程度の温度で減圧することにより効率よく乾燥させることができる。

【0085】シリコンワニスをフィルム状物に成形するばあい、シリコンワニスをテフロンコートした板や平皿にキャストし、乾燥することによりえられる。このときのフィルム厚は50 $\mu$ m〜5mm程度まで調節可能である。

【0086】また、シリコンワニスを粉末状にするばあい、前記フィルム状物を粉砕することによりえられる。このばあい粒径を制御することは困難であるので、粉砕後ふるいを用いて粒子を分別するなどすればよい。粒径には、とくに制限はないが、固体への成形のしやすさの点から、3mm以下であるのが好ましい。

【0087】このようにしてえられるフィルム状物や固体は、加熱成形することにより耐熱性および機械的強度が著しく向上する。

【0088】加熱成形は真空プレスや真空金型を用いることが好ましい。フィルムは2〜30枚を重ねてプレスすることにより厚板を成形するのに適しており、一度に最大10mm厚までの厚板の成形が可能である。

【0089】粉末を用いるばあいは、複雑な形状の固体の成形に適しており、たとえば粉末を金型に詰め、加熱プレスすることにより粉末を熔融硬化させる方法などにより、成形体がえられる。粉末を金型に詰めるとき、バイブレータなどを用いて、微振動を与えることにより、好適にパッキングしうる。

【0090】加熱条件としては、170〜300℃程度、2〜7時間程度の条件が好ましい。

【0091】このようにして製造される複合成形体の実施態様としては、たとえばアルミナ粒子単体またはアルミナ粒子とチッ化ホウ素粒子とを添加した高熱伝導性樹脂材料、TiO<sub>2</sub>粒子などの高誘電率粒子を添加した高誘電率コンデンサー材料などがあげられる。

【0092】前記高熱伝導性樹脂材料に用いる粒子としては、前記のアルミナ粒子およびチッ化ホウ素粒子のほか、たとえばチッ化アルミ粒子、シリコンカーバイド粒子、チッ化ケイ素粒子、酸化マグネシウム粒子、酸化ベリリウム粒子、結晶シリカ粒子などがあげられ、分散性、低吸湿性および絶縁性を考慮するばあい、チッ化ホウ素粒子、アルミナ粒子およびチッ化アルミ粒子が好ましい。

【0093】高誘電率コンデンサー材料に用いる粒子と

しては、前記の $TiO_2$ 粒子のほかに、 $BeTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $ZrTiO_3$ 、 $BiTiO_3$ 、 $La_2TiO_5$ 、 $CeTiO_4$ 、 $ZrTiO_4$ 、 $BaSnO_3$ 、 $CaSnO_3$ 、 $SrSnO_3$ 、 $MgSnO_3$ 、 $Bi_2(SnO_3)_3$ 、 $PbSnO_3$ 、 $CoSnO_3$ 、 $NiSnO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $CaZrO_3$ 、 $SrZrO_3$ 、 $MgZrO_3$ 、 $(Bi_2O_3)_2 \cdot (ZrO_2)_3$ 、 $MgNbO_3$ 、 $CaNbO_3$ 、 $SrNbO_3$ 、 $BaNbO_3$ 、 $PbNbO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $FeNb_2O_6$ 、 $LiTaO_3$ 、 $BaTaO_3$ 、 $SrTaO_3$ 、 $CaTaO_3$ 、 $MgTaO_3$ 、 $Bi_3TiNbO_9$ 、 $PbZrO_3-PbTiO_3$ 、 $PbBi_2NbO_9$ 、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ などの各粒子があげられ、とくに誘電率の熱安定性の点から、 $TiO_2$ 粒子、 $MgTiO_3$ 粒子、 $CaTiO_3$ 粒子、 $SrTiO_3$ 粒子、 $BaTiO_3$ 粒子および $PbZrO_3-PbTiO_3$ 粒子が好ましい。

【0094】前記高熱伝導性樹脂材料を用い、これとアルミ基板などの金属板状物とを接着させ、さらに銅箔を接着させることにより放熱プリント基板を製造することができる。この放熱プリント基板はパワーモジュールなどの放熱を要する部品搭載基板に適している。

【0095】また、前記高誘電率コンデンサー材料を用い、これを電極で挟みサンドイッチ構造のコンデンサー部品を製造することができる。また前記高誘電率コンデンサー材料をフィルム状に成形し、基板に直接張り付けることにより、カップリングキャパシタとして好適に使用することができる。

【0096】本発明にかかるシリコンワニスを用いて製造された複合材料は通常多孔質であるため誘電率および誘電損失が極めて少ないという特徴を有するものである。

【0097】たとえば、フェニルトリメトキシシラン10部、ジメチルジメトキシシラン4.1部、メチルセロソルブ5部、リン酸10%水溶液0.2部で仕込み、加熱反応させ、固有粘度 $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ の縮重合物をえ、それを固形分55%になるように、トルエン/イソプロパノール=1/1(重量基準)混合溶液で希釈し、テトライソプロポキシチタン0.7部を加えてえられたシリコンワニスを、太さ $8000 \text{ yds/Ld}$ のD-ガラスファイバーを密度が縦43.8本/25mm、横32.6本/25mm、厚さ0.192mm、重量 $190.8 \text{ g/m}^2$ の平織りクロスに、シリコンワニスを含浸させ、 $120^\circ\text{C}$ で10分間乾燥してえた処理比1.7のプリプレグを30枚重ね、 $170^\circ\text{C}$ 、 $10 \text{ Kg f/cm}^2$ で1時間プレスし、さらに $200^\circ\text{C}$ で2時間、つづいて $250^\circ\text{C}$ で3時間加熱処理を行なって積層板をえ、この積層板の比誘電率および誘電正接を測定したところ、比誘電率=3.2、誘電正接= $8 \times 10^{-4}$ ( $1 \text{ MHz}$ )であった。

【0098】本発明のシリコンワニスは少量の酸や金

属イオンを含有しているので半導体用層間絶縁膜としては不適当なばあいがあるが、たとえばマルチチップモジュールなど電子回路モジュールの層間絶縁膜には充分対応でき、従来から用いられているエポキシ系層間絶縁膜に比べて耐電食性(たとえば $50^\circ\text{C}$ 、85% R. H.などの条件下で評価しうる)での遜色は見られない。

【0099】

【実施例】以下に、本発明を具体的な実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0100】【実施例1】脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤(以下、水溶性有機溶剤ともいう)

(4)としてメチルセロソルブ10.0g、金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少なくとも1種を含む無機酸またはPKa値が0.8~6である有機酸(以下、金属を含まない加水分解酸触媒ともいう)(3)としてリン酸10%水溶液1.0gおよび水26.6gをビーカーにとり、攪拌しながら、ジアルコキシシラン

(1)としてジメチルジメトキシシラン(以下、DMD MOSともいう)88.8g( $0.74 \text{ mol}$ )を少量づつ加え、そのまま20分間攪拌した。えられた混合溶液を溶液1-aという。溶液1-aのIRスペクトルは、ジメチルジメトキシシランにはないSi-OH吸収を $900 \text{ cm}^{-1}$ 付近に示したため、溶液1-aはジメチルジメトキシシランの加水分解物を含む溶液であると同定した。

【0101】これとは別に、水溶性有機溶剤(4)としてメチルセロソルブ50.0g、金属を含まない加水分解酸触媒(3)としてリン酸10%水溶液4.0gおよび水130.6gをビーカーにとり、攪拌しながらフェニルまたはメチルトリアルコキシシラン(2)としてフェニルトリメトキシシラン(以下、PTMOSともいう)480.0g( $2.42 \text{ mol}$ )を少量づつ加え、そのまま30分間攪拌した。えられた溶液を溶液1-bという。溶液1-bのIRスペクトルは、フェニルトリメトキシシランにはないSi-OH吸収を $900 \text{ cm}^{-1}$ 付近に示したため、溶液1-bはフェニルトリメトキシシランの加水分解物を含む溶液であると同定した。

【0102】リービッヒ冷却管の先に液溜め(エルレンマイヤーフラスコ)を付け、温度計、攪拌羽根を付けた1リットルのセパラブルフラスコ(以下、反応容器という)に溶液1-aと溶液1-bとを入れて混合し、反応容器をオイルバスに浸け、オイルバスの温度を140分間かけて $170^\circ\text{C}$ まで昇温させたところ、前記液溜めにメタノールを主成分とする液体が溜まった。

【0103】前記メタノールを主成分とする液体が前記混合溶液から蒸発するにしたがって、反応容器内の温度が徐々に上昇していくので、前記のようにオイルバスを $170^\circ\text{C}$ まで上昇させたのち、このオイルバスを $150^\circ\text{C}$ に調節した。

【0104】反応開始より80分間経過後にオイルバスの電源を切り、内容物の温度が100℃になるまで反応容器をオイルバス中に保った。前記内容物の温度が100℃になったときに、この反応容器内にトルエン63.7gを加え、そののちリービッヒ管をはずし、ディーン・スターク管に付け替えた。反応容器中のシリコンオリゴマー溶液（シリコン縮重合物）を1時間ごとに13.2gとりイソプロピルアルコール（以下、IPAともいう）3.2gを添加し、EL型粘度計にて粘度を測定して350～450mPa・sのときに反応を停止した。このときの固有粘度は4～5cm<sup>3</sup>/gに対応している。IRスペクトルのSi-OH吸収面積は加熱前より減少していたため、縮合反応による生成物であることを確認した。25℃の高温槽中でユベローデ型粘度計を用いて0.1～5%溶液の流下時間により求めた固有粘度が4～5cm<sup>3</sup>/gになったところで、この反応容器をオイルバスから引き上げ、60℃以下になるまで放冷したのち、IPA 63.7gを加え、反応容器内の内容物が均一になるまでよく攪拌した。さらに、ナフテン酸亜鉛8%ミネラルスピリット溶液5.6gを加えてよく攪拌し、シリコンワニスを与えた。えられたシリコンワニスをシリコンワニス1という。

【0105】前記シリコンワニス1の100部に、IPA/トルエン=1対1の混合溶剤25gを添加した溶液の粘度は、55mPa・sであった。この溶液の45℃、6カ月保存後の粘度は58mPa・sであった。

【0106】前記シリコンワニスを、120mm×300mmにカットした直径9μmのEガラス繊維を平織りし、表面にアミノシラン処理を施したガラスクロスに、55%含浸させ、120℃の熱風炉で10分間乾燥させてプリプレグを作製した。えられたプリプレグ表面にはタックがなく、重ねて保存することができた。えられたプリプレグをシリコンプリプレグ1-aという。

【0107】シリコンプリプレグ1-aを100mm×100mmにカットして30枚重ねたのち、プレス機を用いて圧力10Kg f/cm<sup>2</sup>、温度170℃で1時間プレスし、プレス機から取り出し、熱風炉を用いて200℃で2時間、ついで250℃で3時間処理することにより硬化させ、厚さ5mmの積層板を与えた。えられた積層板をシリコン積層板1-aという。

【0108】シリコン積層板1-aをJIS-6911の方法にしたがって曲げ強度試験を行なったところ、破壊強度は20Kg f/mm<sup>2</sup>であった。この破壊強度は、たとえばプリント基板に用いるばあいの実用値である10Kg f/mm<sup>2</sup>以上よりも大きい。また、この積層板を熱風炉を用いて300℃で90日間保持したのち、前記方法で曲げ強度（熱劣化後の曲げ強度）を測定したところ、破壊強度は17Kg f/mm<sup>2</sup>であった。たとえばガラス-エポキシ積層板のばあい、この破壊強度は0.5Kg f/mm<sup>2</sup>以下に劣化し、実用不可能と

なる。

【0109】つぎに、シリコンワニス1とDCG80のDガラス繊維を平織りし、表面にアミノシラン処理を施したガラスクロスとを用いたプリプレグを作製した。えられたプリプレグをシリコンプリプレグ1-bという。

【0110】シリコンプリプレグ1-bを用いて、シリコンプリプレグ1-aののばあいと同様にして、厚さ5mmの積層板を作製した。えられた積層板をシリコン積層板1-bという。

【0111】シリコン積層板1-bの両面に、それぞれシリコンプリプレグ1-bを重ね、さらにその両面を、それぞれ厚さ100μmの銅箔ではさみ、プレス機を用いて温度170℃、圧力10Kg f/cm<sup>2</sup>で1時間プレスし、プレス機から取り出し、熱風炉を用いて200℃で2時間、ついで250℃で3時間処理することにより硬化させて銅箔層が設けられたシリコン積層板を与えた。

【0112】銅箔層が設けられたシリコン積層板の銅箔層をエッチングし、誘電特性をYOKOGAWA HEWLETT PACKERD 4274A MULTI-FREQUENCY LCR METERを用い、容量法で測定したところ、測定周波数が1MHzの条件下で比誘電率が3.3であり、誘電正接が0.001であった。

【0113】〔実施例2〕表1に記載のジアルコキシシラン（1）、水溶性有機溶剤（4）、金属を含まない加水分解酸触媒（3）および水を表1に記載の量用いた場合は実施例1と同様にして混合溶液をえ、IRスペクトルにより加水分解物の同定を行なった。えられた混合溶液を溶液2-aという。

【0114】なお、表1中のDMDEOSはジメチルジエトキシシランを示す。

【0115】これとは別に、表2に記載のフェニルまたはメチルトリアルコキシシラン（2）、水溶性有機溶剤（4）、金属を含まない加水分解酸触媒（3）および水を表2に記載の量用いた場合は実施例1と同様にして混合溶液をえ、IRスペクトルにより加水分解物の同定を行なった。えられた混合溶液を溶液2-bという。

【0116】なお、表2中のPTREOSはフェニルトリエトキシシランを示す。

【0117】つぎに、溶液1-aと溶液1-bとのかわりに、溶液2-aと溶液2-bとを用い、オイルバスの温度を110分間かけて95℃まで昇温させた場合は実施例1と同様にしてシリコンオリゴマー溶液をえ、シリコンオリゴマー溶液のEL型回転粘度計粘度が200mPa・s、固有粘度が3cm<sup>3</sup>/gになったところで、60℃以下になるまで放冷した。そののち、表3に記載の脂肪族一価アルコールまたはそれを含む混合溶剤（以下、脂肪族一価アルコール系溶剤ともいう）（B）

および金属原子を含む縮合触媒(C)を表3に記載の量加えてよく攪拌し、シリコンワニスを与えた。縮合反応物の同定はIRスペクトルで行なった。えられたシリコンワニスをシリコンワニス2という。

【0118】前記シリコンワニス2の45℃、6カ月保存後の回転粘度計粘度変化を実施例1と同様にして測定した。結果を表4に示す。

【0119】シリコンワニス1のかわりにシリコンワニス2を用いた場合は実施例1と同様の方法にして曲げ強度測定用積層板(シリコン積層板2)をえて評価した。

【0120】また、シリコンワニス1のかわりにシリコンワニス2を用いた場合は実施例1と同様にして誘電特性測定用シリコン積層板(電極を有するシリコン積層板)をえ、比誘電率および誘電正接を測定した。結果を表5に示す。

【0121】〔実施例3〕表1に記載のジアルコキシシラン(1)、水溶性有機溶剤(4)、金属を含まない加水分解酸触媒(3)および水を表1に記載の量用いた場合は実施例1と同様にして混合溶液をえ、IRスペクトルにより加水分解物の同定を行なった。えられた混合溶液を溶液3-aという。

【0122】これとは別に、表2に記載のフェニルまたはメチルトリアルコキシシラン(2)、水溶性有機溶剤(4)、金属を含まない加水分解酸触媒(3)および水を表2に記載の量用いた場合は実施例1と同様にして混合溶液をえ、IRスペクトルにより加水分解物の同定を行なった。えられた混合溶液を溶液3-bという。

【0123】つぎに、溶液1-aと溶液1-bとのかわりに、溶液3-aと溶液3-bとを用い、オイルバスの温度を110分間かけて95℃まで昇温させた場合は実施例1と同様にしてシリコンオリゴマー溶液をえ、シリコンオリゴマー溶液のEL型回転粘度計粘度が800mPa・s、固有粘度が6cm<sup>3</sup>/gになったところで、60℃以下になるまで放冷した。そののち、表3に記載の脂肪族一価アルコール系溶剤(B)および金属原子を含む縮合触媒(C)を表3に記載の量加えてよく攪拌し、シリコンワニスを与えた。縮合反応物の同定はIRスペクトルで行なった。えられたシリコンワニスをシリコンワニス3という。

【0124】前記シリコンワニス3の45℃、6カ月保存後の回転粘度計粘度変化を実施例1と同様にして測定した。結果を表4に示す。

【0125】シリコンワニス1のかわりにシリコンワニス3を用いた場合は実施例1と同様にして曲げ強度測定用積層板(シリコン積層板3)をえて評価した。

【0126】また、シリコンワニス1のかわりにシリコンワニス3を用いた場合は実施例1と同様にして誘電特性測定用シリコン積層板(電極を有するシリコン積層板)をえ、比誘電率および誘電正接を測定した。

結果を表5に示す。

【0127】〔実施例4〕表1に記載のジアルコキシシラン(1)、水溶性有機溶剤(4)、金属を含まない加水分解酸触媒(4)および水を表1に記載の量用いた場合は実施例1と同様にして混合溶液をえ、IRスペクトルにより加水分解物の同定を行なった。えられた混合溶液を溶液4-aという。

【0128】これとは別に、表2に記載のフェニルまたはメチルトリアルコキシシラン(2)、水溶性有機溶剤(4)、金属を含まない加水分解酸触媒(3)および水を表2に記載の量用いた場合は実施例1と同様にして混合溶液をえ、IRスペクトルにより加水分解物の同定を行なった。えられた混合溶液を溶液4-bという。

【0129】つぎに、溶液1-aと溶液1-bとのかわりに、溶液4-aと溶液4-bとを用い、オイルバスの温度を110分間かけて95℃まで昇温させた場合は実施例1と同様にしてシリコンオリゴマー溶液をえ、シリコンオリゴマー溶液のEL型回転粘度計粘度が50mPa・s、固有粘度が1cm<sup>3</sup>/gになったところで、60℃以下になるまで放冷した。そののち、表3に記載の脂肪族一価アルコール系溶剤(B)および金属原子を含む縮合触媒(C)を表3に記載の量加えてよく攪拌し、シリコンワニスを与えた。縮合反応物の同定はIRスペクトルで行なった。えられたシリコンワニスをシリコンワニス4という。

【0130】前記シリコンワニス4の45℃、6カ月保存後の回転粘度計粘度変化を実施例1と同様にして測定した。結果を表4に示す。

【0131】シリコンワニス1のかわりにシリコンワニス4を用いた場合は実施例1と同様にして曲げ強度測定用積層板(シリコン積層板4)をえて評価した。

【0132】また、シリコンワニス1のかわりにシリコンワニス4を用いた場合は実施例1と同様にして誘電特性測定用シリコン積層板(電極を有するシリコン積層板)をえ、比誘電率および誘電正接を測定した。結果を表5に示す。

【0133】〔実施例5〕表1に記載のジアルコキシシラン(1)、水溶性有機溶剤(4)、金属を含まない加水分解触媒(3)および水を表1に記載の量用いた場合は実施例1と同様にして混合溶液をえ、IRスペクトルにより加水分解物の同定を行なった。えられた混合溶液を溶液5-aという。

【0134】なお、表1に記載のDMDPOSは、ジメチルジプロポキシシランを示す。

【0135】これとは別に、表2に記載のフェニルまたはメチルトリアルコキシシラン(2)、水溶性有機溶剤(4)、金属を含まない加水分解触媒(3)および水を表2に記載の量用いた場合は実施例1と同様にして混合溶液をえ、IRスペクトルにより加水分解物の同定を行なった。えられた混合溶液を溶液5-bという。

【0136】なお、表2に記載のPT r MOSはフェニルトリプロポキシシランを示す。

【0137】つぎに、溶液1-aと1-bとのかわりに、溶液5-aと溶液5-bとを用い、オイルバスの温度を110分間かけて95℃まで昇温させたほかは実施例1と同様にしてシリコンオリゴマー溶液をえ、シリコンオリゴマー溶液のEL型回転粘度計粘度が1000 mPa・s、固有粘度が7 cm<sup>3</sup>/gになったところで、60℃以下になるまで放冷した。そののち、表3に記載の脂肪族一価アルコール系溶剤(B)および金属原子を含む縮合触媒(C)を表3に記載の量加えてよく攪拌し、シリコンワニスを与えた。縮合反応物の同定はIRスペクトルで行なった。えられたシリコンワニスをシリコンワニス5という。

【0138】前記シリコンワニス5の45℃、6カ月保存後の回転粘度計粘度変化を実施例1と同様にして測定した。結果を表4に示す。

【0139】シリコンワニス1のかわりにシリコンワニス5を用いたほかは実施例1と同様にして曲げ強度測定用積層板(シリコン積層板5)をえて評価した。

【0140】また、シリコンワニス1のかわりにシリコンワニス5を用いたほかは実施例1と同様にして、誘電特性測定用シリコン積層板(電極を有するシリコン積層板)をえ、比誘電率および誘電正接を測定した。結果を表5に示す。

【0141】[実施例6] 表1に記載のジアルコキシシラン(1)、水溶性有機溶剤(4)、金属を含まない加水分解触媒(3)および水を表1に記載の量用いたほかは実施例1と同様にして混合溶液をえ、IRスペクトルにより加水分解物の同定を行なった。えられた混合溶液を6-aという。

【0142】これとは別に、表2に記載のフェニルまたはメチルトリアルコキシシラン(2)、水溶性有機溶剤(4)、金属を含まない加水分解触媒(3)および水を表2に記載の量用いたほかは実施例1と同様にして混合溶液をえ、IRスペクトルにより加水分解物の同定を行なった。えられた混合溶液を溶液6-bという。

【0143】つぎに、溶液1-aと1-bとのかわりに、溶液6-aと溶液6-bとを用い、オイルバスの温度を110分間かけて95℃まで昇温させたほかは実施例1と同様にしてシリコンオリゴマー溶液をえ、シリコンオリゴマー溶液のEL型回転粘度計粘度が70 mPa・s、固有粘度が2 cm<sup>3</sup>/gになったところで、60℃以下になるまで放冷した。そののち、表3に記載の脂肪族一価アルコール系溶剤(B)および金属原子を含む縮合触媒(C)を表3に記載の量加えてよく攪拌し、シリコンワニスをえ、IRスペクトルで縮合反応物を確認した。えられたシリコンワニスをシリコンワニス6という。

【0144】前記シリコンワニス6の45℃、6カ月

保存後の回転粘度計粘度変化を実施例1と同様にして測定した。結果を表4に示す。

【0145】シリコンワニス1のかわりにシリコンワニス6を用いたほかは実施例1と同様にして曲げ強度測定用積層板(シリコン積層板6)をえて評価した。

【0146】また、シリコンワニス1のかわりにシリコンワニス6を用いたほかは実施例1と同様にして誘電特性測定用シリコン積層板(電極を有するシリコン積層板)をえ、比誘電率および誘電正接を測定した。結果を表5に示す。

【0147】[実施例7] 表1に記載のジアルコキシシラン(1)、水溶性有機溶剤(4)、金属を含まない加水分解触媒(3)および水を表1に記載の量用いたほかは実施例1と同様にして混合溶液をえ、IRスペクトルにより加水分解物の同定を行なった。えられた混合溶液を溶液7-aという。

【0148】なお、表1に記載のDMDBOSはジメチルジブトキシシランを示す。

【0149】これとは別に、表2に記載のフェニルまたはメチルトリアルコキシシラン(2)、水溶性有機溶剤(4)、金属を含まない加水分解触媒(3)および水を表2に記載の量用いたほかは実施例1と同様にして混合溶液をえ、IRスペクトルにより加水分解物の同定を行なった。えられた混合溶液を7-bという。

【0150】なお、表2に記載のPT r BOSはフェニルトリブトキシシランを示す。

【0151】つぎに、溶液1-aと1-bとのかわりに、溶液7-aと溶液7-bとを用い、オイルバスの温度を110分間かけて95℃まで昇温させたほかは実施例1と同様にしてシリコンオリゴマー溶液をえ、シリコンオリゴマー溶液のEL型回転粘度計粘度が400 mPa・s、固有粘度が4 cm<sup>3</sup>/gになったところで、60℃以下になるまで放冷した。そののち、表3に記載の脂肪族一価アルコール系溶剤(B)および金属原子を含む縮合触媒(C)を表3に記載の量加えてよく攪拌し、シリコンワニスをえ、IRスペクトルで同定を行なった。えられたシリコンワニスをシリコンワニス7という。

【0152】前記シリコンワニス7の45℃、6カ月保存後の回転粘度計粘度変化を実施例1と同様にして測定した。結果を表4に示す。

【0153】シリコンワニス1のかわりにシリコンワニス7を用いたほかは実施例1と同様にして曲げ強度測定用積層板(シリコン積層板7)をえて評価した。

【0154】また、シリコンワニス1のかわりにシリコンワニス7を用いたほかは実施例1と同様にして誘電特性測定用シリコン積層板(電極を有するシリコン積層板)をえ、比誘電率および誘電正接を測定した。結果を表5に示す。

【0155】

【表1】

表 1

| 実施例番号  |                    | 1                 | 2                 | 3                | 4                | 5                 | 6                 | 7                 |
|--|--------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 溶<br>液<br>1<br>—<br>a<br>組<br>成<br>(<br>g<br>) | ジアルコキシシラン (1)      | DMDMOS *1<br>88.8 | DMDEOS *2<br>88.8 | DMDMOS<br>88.8   | DMDMOS<br>88.8   | DMDPOS *3<br>88.8 | DMDPOS<br>88.8    | DMDBOS *4<br>88.8 |
|  | 水溶性有機溶剤 (4)        | メチルセロソルブ<br>10    | メチルセロソルブ<br>20    | メチルセロソルブ<br>20   | メチルセロソルブ<br>20   | エチルセロソルブ<br>1     | ジメチルスルホオキシド<br>40 | N-メチルピロリドン<br>40  |
|  | 金属を含まない加水分解酸触媒 (3) | リン酸10%水溶液<br>1    | リン酸10%水溶液<br>0.7  | リン酸10%水溶液<br>0.7 | リン酸10%水溶液<br>0.7 | シュウ酸30%水溶液<br>2   | 酢酸40%水溶液<br>1.4   | 塩酸0.37%水溶液<br>1   |
|  | 水                  | 26.6              | 30                | 18               | 16.4             | 26.6              | 30                | 18                |

\*1 ジメチルジメトキシシラン

\*2 ジメチルジエトキシシラン

\*3 ジメチルジプロポキシシラン

\*4 ジメチルブトキシシラン

【0156】

\* \* 【表2】  
表 2

| 実施例番号  |                        | 1                | 2                | 3                | 4                | 5                | 6                  | 7                 |
|--|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|-------------------|
| 溶<br>液<br>1<br>—<br>b<br>組<br>成<br>(<br>g<br>) | フェニルまたはメチルアルコキシシラン (2) | PTrMOS *1<br>480 | PTrEOS *2<br>300 | PTrEOS<br>260    | PTrEOS<br>300    | PTrPOS *3<br>683 | PTrPOS<br>352      | PTrBOS *4<br>700  |
|  | 水溶性有機溶剤 (4)            | メチルセロソルブ<br>50   | メチルセロソルブ<br>130  | メチルセロソルブ<br>130  | メチルセロソルブ<br>130  | エチルセロソルブ<br>20   | ジメチルスルホオキシド<br>340 | N-メチルピロリドン<br>340 |
|  | 金属を含まない加水分解酸触媒 (3)     | リン酸10%水溶液<br>4   | リン酸10%水溶液<br>4.3 | リン酸10%水溶液<br>4.3 | リン酸10%水溶液<br>4.3 | シュウ酸30%水溶液<br>8  | 酢酸40%水溶液<br>9.6    | 塩酸0.37%水溶液<br>8.6 |
|  | 水                      | 130.6            | 67               | 71               | 82               | 130.6            | 67                 | 71                |

\*1 フェニルトリメトキシシラン

\*2 フェニルトリエトキシシラン

\*3 フェニルトリプロポキシシラン

\*4 フェニルトリブトキシシラン

【0157】

【表3】



表 3

| 実施例番号                          | 1                                   | 2                                   | 3                                   | 4                    | 5            | 6                                     | 7                                     |
|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 脂肪族一価アルコール系溶剤(B)<br>(g)        | IPA *1<br>63.7                      | IPA/トルエン<br>= 1/1 混合<br>溶剤<br>127.4 | IPA/トルエン<br>= 1/1 混合<br>溶剤<br>127.4 | IPA<br>63.7          | IPA<br>63.7  | メタノール/ト<br>ルエン = 1/1<br>混合溶剤<br>127.4 | メタノール/ト<br>ルエン = 1/1<br>混合溶剤<br>127.4 |
| 金属原子を<br>含む縮合<br>触媒 (C)<br>(g) | ナフテン酸亜鉛<br>8%ミラクル<br>スピリット溶液<br>5.6 | テトライン<br>プロピルチ<br>タネート<br>20        | ナフテン酸亜鉛<br>8%ミラクル<br>スピリット溶液<br>5.6 | ナフテン酸<br>コバルト<br>6.0 | ヘプタン酸すず<br>5 | オクテン酸鉛<br>6.5                         | ノナン酸鉄<br>7                            |

\*1 イソプロピルアルコール

【0158】

\* \* 【表4】  
表 4

| 実施例番号  | 1  | 2  | 3  | 4  | 5   | 6  | 7  |
|--|----|----|----|----|-----|----|----|
| ワニス100部に対しIPA<br>/トルエン=1/1混合<br>溶剤25gを添加した溶<br>液の粘度<br>(mPa・s) | 55 | 40 | 70 | 10 | 100 | 25 | 48 |
| 上記溶液を45℃、6カ<br>月保存したときの粘度<br>(mPa・s)                           | 58 | 42 | 73 | 11 | 104 | 27 | 50 |

【0159】

※ ※ 【表5】  
表 5

| 実施例番号        |                                    | 1     | 2      | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
|--------------|------------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 積層板の<br>評価結果 | 曲げ強度<br>(kgf/mm <sup>2</sup> )     | 20    | 25     | 16    | 18    | 18    | 21    | 13    |
|              | 劣化後の曲げ強度<br>(kgf/mm <sup>2</sup> ) | 17    | 15     | 9     | 12    | 8     | 11    | 8     |
| 積層板の誘電特性     | 比誘電率                               | 3.3   | 3.2    | 3.5   | 3.4   | 3.6   | 3.4   | 3.8   |
|              | 誘電正接                               | 0.001 | 0.0008 | 0.003 | 0.002 | 0.004 | 0.003 | 0.005 |

【0160】 [実施例8] シリコンワニス4および直径9μmのEガラス繊維を平織りにし、表面をアミノシラン処理したガラスクロスを用いて平野金属(株)製プリプレグ専用処理機で、幅20mm、長さ20mのシリコン/ガラスクロスリボン型プリプレグを作製した。このときの乾燥条件は120℃で10分間とした。えられたリボン型プリプレグをプリプレグ8という。

【0161】 プリプレグ8を直径50mm、長さ5mの銅パイプの外周に右巻きと左巻きを交互にし、手で螺旋状に巻き付け、その上にシリコン離型剤を塗布したアルミ箔をかぶせ、加熱用のリボンヒータを螺旋状に巻き付けたのち、熱拡散防止用の断熱リボン(ガラスクロ

ス)を巻き付けた。つぎにリボンヒータに通電し、このリボンヒータを180℃まで加熱し、そのまま60分間放置後、さらにこのリボンヒータ温度を250℃まで上げ、60分間放置したのち硬化したプリプレグが強力に接着された銅管がえられた。この工法は特に、既に配管されている管あるいは長い管の一部だけに処理を施すのに効果的である。

【0162】 [実施例9] 実施例4と同様にして作製したシリコンプリプレグ4を100mm×100mmにカットし、30枚重ね、シリコン離型剤を塗布したアルミ箔で上下をはさんで、170℃で4時間キュアし、さらに250℃で1時間キュアすることにより、

厚さ約7mmの積層板をえた。えられた積層板をシリコン積層板9という。

【0163】シリコン積層板9をJIS-6911に従って、曲げ強度試験を行なったところ、12Kgf/mm<sup>2</sup>の破壊強度をえた。また、この積層板を300℃のもと90日間保ったのち、前記方法で曲げ強度を測定したところ、10Kgf/mm<sup>2</sup>の破壊強度をえた。

【0164】この工法では、特にプレス機を使用せず、平板の作製は自重で成形できる。また複雑な形状でも簡単な金型で成形可能であり、金型の自重(0.1Kgf/cm<sup>2</sup>)であれば充分成形できるため、たとえばレーダー用コンフォーマル基板など非平面の積層板が容易にえられる。

【0165】[実施例10] 実施例1と同様にして作製したシリコンワニス1の500gに球状アルミナ粒子(平均粒径26μm)1700gを加えて、よく混練した。これをポリテトラフルオロエチレンフィルムを貼り付けたガラス板上に厚さ約0.3mmになるように延ばし、真空オーブンに入れ、これを1mmHgに減圧し、常温で1時間放置後、減圧を保ちながら昇温速度5℃/分、40℃まで昇温し、この温度を10分間ホールドし、つづいて60℃まで昇温し、この温度を15分間ホールドして乾燥させることにより、表面にタックのないフィルムを作製した。このフィルムを200mm角になるようにカッターナイフで切り、200mm角の1mm厚アルミ板の上に重ね、その上に厚さ35μmの銅箔を重ね、3Kgf/cm<sup>2</sup>圧で、120℃2時間、さらに170℃で3時間真空プレスし、基板(金属ベース基板)をえた。えられた基板のシリコン樹脂層の厚さは112μmであった。この基板を直径2cmの円板状に打ち抜き、打ち抜いた基板の両側の金属層をエッチング液で除去したのち、キセノンフラッシュ法で熱伝導率を測定したところ、4.0W/m・Kであった。また、耐電圧は8KVで2分間あった。

【0166】なお、耐電圧はASTM D149に準じた装置を用い、フロリナートオイル中で、60Hz、0.5KV/s、8KVまで昇圧し、そののち絶縁破壊が起こるまで電圧をホールドして絶縁破壊までの通電時間を測定した。

【0167】[実施例11] シリコンワニス2を用いたほかは実施例1と同様にしてえた銅板を設けた積層板に通常の手法(ここではスルーホール開け、パネル銅メッキ、レジストフィルム張り付け、露光、現像、銅エッチングおよびレジスト剥離などの工程からなる手法を用いた)でライン&スペース200μmおよび500μmのマイグレーションテスト用櫛形パターンを片面に、他の面に半田浸漬テスト用のライン幅1.27mm、長さ80mmをスペース1.91mmで形成した形状の2枚の基板を櫛形パターン面を内側にして同じ向きに重ね、その2枚の間に実施例2と同様にしてえられたシリコーン

ンプリプレグを挟み込み、10Kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で170℃で3時間プレスし、さらにプレスから取り出し、200℃で2時間ののち硬化を行なった。つぎに、内側の櫛形パターンを層間で導通させるための直径0.2mmのスルーホールを8カ所(各ライン&スペースに2対ずつ)あけ、レジストを用いてスルーホール部にメッキを施し、ソルダーレジストを印刷することにより4層プリント基板をえた。この基板を260℃の半田浴に5分間浸漬したが、外観上のパターン膨れ、基板の変形などの変化がみられず良好であった。さらに櫛形電極の絶縁低下もみられず、スルーホールの導通は良好であったことから、基板の耐熱性が良好であることがわかった。

【0168】[実施例12] フェニルトリメトキシシラン10部、ジメチルジメトキシシラン4.5部、エチルセロソルブ5部、リン酸10%水溶液0.2部を仕込み、加熱反応させ、固有粘度2.6cm<sup>3</sup>/gの縮合物をえ、それを固形分40%になるようにトルエン:イソプロパノール=1:1(重量比)の混合溶剤で希釈し、テトライソプロポキシチタン0.7部を加えてシリコンワニスを作製し、厚さ1.57mm、縦横40mm角のBTレジン銅張り積層板(三菱ガス化学(株)製のCCL-HL870)上に、ナフトキノンジアジド型ポジ型レジストAZLP-10(ヘキスト社製)を用いてライン&スペース100μm、長さ10mm、幅8mmの矩形ジグザグパターンを片面に4個作り、その上に実施例3でえられたシリコンワニスを800rpmで、1分間スピコートした。60℃で10分間、ついで80℃で15分間乾燥させたあと上から無電解薄付け銅メッキ、つぎに電解メッキを行ない、ポジ型レジストAZLP-10(ヘキスト社製)で層間バイアホールのパターンニングを行なった。層間バイアホールはジグザグパターンの両端にコンタクトする位置に直径50μmで計8カ所設けられた。このレジストパターンをマスクとして下層のメッキをエッチングし、レジストを剥離することによりバイアホール部分のみ穴のあいた金属マスクがシリコーン樹脂プリベグ膜上に形成されたことになる。

つぎに、トルエン/メタノール=1:1(重量比)での混合液に超音波を当てながら浸漬すると約2分後に下層のシリコーン膜がエッチングされるので、液から引き上げ、IPAでリンスした。ついで銅メッキを剥離し、120℃で1時間、さらに150℃で1時間で硬化することによりバイアホールがあいたシリコーン樹脂硬化膜をえた。この硬化膜の膜厚は35μmであった。

【0169】つぎに、上から一様に無電解銅メッキを厚さ5μmになるように形成し、この上にLP-10を塗布し、配線パターンを形成する部分のみLP-10を除去するネガパターンを形成した。パターンは下層に形成した4つの矩形ジグザグパターンをそれぞれ2つ、つな

10

20

30

40

50

げるための100 $\mu$ m幅のライン2本のみとした。さらに電解メッキを25 $\mu$ m厚になるように形成した。電解メッキは無電解銅が露出した面のみに形成された。LP-10を剥離し、銅を軽くエッチングすることにより、無電解銅メッキのみの部分（メッキ厚の薄い部分）が除去され、銅配線パターンがえられた（このパターンニング法をセミアディティブ法という）。銅パターンの上からシリコンワニスを800rpm、1分間塗布し、乾燥後同様にエッチングによりバイヤーホールをあけた。ホールは2層目をつなげたバイヤーホールを除くホールと同位置にあけた。シリコン樹脂を同様に硬化したのち、セミアディティブ法によりパターンニングした。パターンはバイヤーホール部分から最下層と同じパターンを形成した。つまり2層の矩形ジグザグパターンの間に2パターンづつの導通層を挟み込んだパターンとなる。この上に感光性ソルダーレジストで端子（4カ所）以外をカバーした。こうしてシリコン樹脂膜を層間絶縁膜として3層積み重ねて電子モジュール用ビルドアップ3層基板をえた。

【0170】この電子モジュール用ビルドアップ3層基板の端子間の導通は良好で、260℃半田浴に5分間浸漬したが、外見変化および導通変化は見られなかった。

【0171】【実施例13】メチルトリメトキシシラン9部、ジメチルジメトキシシラン4.5部、エチルセロソルブ5部、リン酸10%水溶液0.2部を仕込み、加熱反応させ、固有粘度2.4 $\text{cm}^3/\text{g}$ の縮合物をえ、それを固形分60%になるようにトルエン：イソプロパノール=1：1（重量比）の混合溶剤で希釈し、テトライソプロポキシチタン0.7部を加えてシリコンワニスを作製し、E-ガラスクロス（繊維系9 $\mu$ m、平織り、厚さ0.22）に前記シリコンワニスを含浸させ、120℃で15分間風乾し、処理比1.9のプリプレグをえた。えられたプリプレグを15枚重ね、重ねたまま170℃で20時間加熱したのち、200℃、8Kgf/ $\text{cm}^2$ の圧力で1.5時間プレスした。えられた積層板の厚さは3.4mmであった。この積層板を実施例1と同様にプリプレグと銅箔で挟み、170℃、8Kgf/ $\text{cm}^2$ で1.5時間プレスしたのちプレス機から取り出し、200℃で1時間、250℃で2時間硬化させて銅張り積層板をえた。この銅張り積層板から実施例

【0172】これを260℃の半田浴に5分間浸漬したが、外観上のパターン膨れ、基板の変形などの変化がみられず良好であった。さらに櫛形電極の導通も見られず、スルーホールの導通は良好であったことから、基板の耐熱性が良好であることがわかった。

【0173】【実施例14】フェニルトリメトキシシラン10部、メチルフェニルジメトキシシラン7.0部、エチルセロソルブ5部、シュウ酸10%水溶液0.4部で仕込み、加熱反応させ、固有粘度2.2 $\text{cm}^3/\text{g}$ の

縮合物をえ、それを固形分65%になるようにトルエン：エタノール=1：1（重量比）の混合溶剤で希釈し、テトラメトキシチタン0.6部を加えてシリコンワニスを作製し、スピンコート条件を1000rpm、1分間にした以外は実施例12と同条件で多層基板をえた。

【0174】この多層基板の端子間の導通は良好で、260℃半田浴に5分間浸漬したが、外見変化および導通不良は見られなかった。

【0175】【実施例15】実施例2と同様にして作製したシリコンワニス2の500gにBaTiO<sub>3</sub>破砕物（高純度化学研究所製）を100メッシュのふるいにとおしたものの500gを加え、よく攪拌したのち、ポリテトラフルオロエチレンフィルムを貼り付けた角ガラス板上に厚さ0.5mmになるように塗布し真空オーブンに入れる、これを1mmHgに減圧し、室温で2時間放置後、減圧を保ちながら昇温速度5℃/分で、40℃まで昇温し、この温度を15分間ホールドし、つづいて60℃まで昇温し、この温度を10分間ホールドして乾燥させることにより、表面にタックのない固いフィルムがえられた。このフィルムをハンマーで破砕し、50メッシュのふるいにとおした。えられた粉末5gを内径20mm、高さ40mmの円筒状のステンレス金型に詰め、金型内をロータリーポンプで減圧しながら、10Kgf/ $\text{cm}^2$ 圧で上から金型内の粉末を圧縮した。ついで金型を170℃まで5℃/分で昇温し、170℃で1時間ホールドした。このようにして円盤状の厚さ約1mmの円盤成形体がえられた。えられた成形体をさらに200℃1時間後硬化させ、そののち両面にCu電極を蒸着し、容量法で誘電物性を測定したところ、1MHzで比誘電率が800であり、誘電正接が0.0004であった。

【0176】【比較例1】PTEOS 480g、DM DMOS 88.8g、水 157g、トリフルオロメタンスルホン酸5%水溶液10gを1Lビーカーに入れ、100℃で攪拌したところ2時間後より増粘が始まり、約20分後にゲル化し、トルエン、メタノール、N-メチルピロリドン、メチルエチルケトンならびにテトラヒドロフランおよびその混合液に対して不溶となった。

【0177】【比較例2】PTEOS 480g、DM DMOS 88.8g、水 157g、リン酸10%水溶液5gを1Lビーカーに入れ、100℃で4時間攪拌させた。えられた溶液にMIBK（メチルイソブチルケトン）100gを加え、この溶液をガラスクロスに含浸させたのち120℃で5分間乾燥させてプリプレグをえた。しかしながら、このプリプレグはすでに硬化が進んでおり、このプリプレグを5cm角に切断し、10枚重ねて170℃、50Kgf/ $\text{cm}^2$ でプレスを行なったが樹脂成分が流れる積層板を作製することができなかつ

た。

【0178】[比較例3] PTEOS 480 g、DM DMOS 88.8 g、水 157 g、リン酸10%水溶液5 gを1 Lビーカーに入れ、100℃で4時間攪拌させた。えられた溶液にトルエン100 gを加え、つぎに10%炭酸ナトリウム溶液50 gを加え、内容物を分液ロートに移し、トルエン層のみを抽出した。えられたトルエン溶液は保存安定性に優れており、25℃で3カ月間保存後も変化が見られなかった。しかしながら、ナフテン酸亜鉛(Zn含有8%ミネラルスピリット溶液) 5 gを加えると25℃、2日でゲル化してしまった。このため、この樹脂組成物は使用直前に硬化触媒(ナフテン酸亜鉛など)を添加しなければならなかった。

【0179】

【発明の効果】

(A) (1) フェニル基および炭素数1~3のアルキル基のうちの1種または2種を有し、炭素数1~4のアルコキシ基を有するジアルコキシシラン、(2) 炭素数1~4のアルコキシ基を有するフェニルトリアルコキシシランまたはメチルトリアルコキシシラン、(3) 金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少なくとも1種を含む無機酸またはPKa値が0.8~6である有機酸、および(4) 水または水と脂肪酸一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤の混合物を加熱下、脱水縮合してえられた25℃での固有粘度が0.1~10 cm<sup>3</sup>/gのシリコンオリゴマー、

(B) 脂肪酸一価アルコールまたはそれを含む混合溶剤ならびに

(C) 金属原子を含む縮合触媒からなる本発明のシリコンワニス、コーティング、層間絶縁膜、プリプレグ、積層板、プリント基板などに適した高耐熱シリコン系ワニスである。また、このシリコンワニスは長期間の保存によっても、その特性が安定性したものである。

【0180】前記水または水と脂肪酸一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤(4)がグリコールエーテルを含む溶剤であることにより、加水分解したアルコキシシランおよびその縮合体が、このグリコールエーテルを含む溶剤に溶解しやすくなり、好適なシリコンワニスをえることができる。

【0181】前記金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少なくとも1種を含む無機酸またはPKa値が0.8~6である有機酸(3)が、リン酸、塩酸、シュウ酸、酢酸またはギ酸であることにより、ほとんどゲル化させることなくアルコキシシランを縮重合させることができ、好適なシリコンワニスをえることができる。

【0182】前記金属原子を含む縮合触媒(C)が、有機酸スズ塩、有機酸鉛塩、有機酸コバルト塩、有機酸亜鉛塩、有機酸マンガン塩、有機酸鉄塩または炭素数1~4のアルコキシ基もしくは炭素数1~4のアルコキシ基

およびアセトキシ基を含むモノチタン化合物であり、有機酸がヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸またはナフテン酸であることにより、この縮合触媒がシラノール縮合に対する触媒効果が大きいので、好適なシリコンワニスをえることができる。

【0183】前記シリコンワニスを補強布、不織布またはフィラメントに含浸させて、タックがない状態まで乾燥させたシリコンワニス含浸プリプレグは、基材に対する、あるいはプリプレグ同士の密着性に優れているため、基材表面に断熱層や絶縁膜を設けたり、積層板を成形するのに適している。また、このシリコンワニス含浸プリプレグはタックがない状態まで乾燥させてあるので、重ねて保存することができる。また、タックフリーになるまで乾燥させた、このシリコンワニス含浸プリプレグ中にもプリプレグの保存安定性を維持するのに有効な脂肪酸一価アルコールが残存しており、これらはシラノール縮合を阻害するので、プリプレグの保存安定性もよい。また、このシリコンワニス含浸プリプレグは基材表面に断熱層や絶縁膜を設けたり、積層板を成形するのに適しており、さらに、接着や積層化のために特別に強い圧力が必要ではないため、プレス機などの特殊な装置を用いなくても充分な接着力、層間強度がえられる。

【0184】前記シリコンワニス含浸プリプレグはプリプレグ同士の密着性に優れているため、これを複数枚重ねて熱硬化させ、好適な複合材料にすることができる。

【0185】前記シリコンワニス含浸プリプレグは基材に対する密着性に優れているため、これを基材にかぶせてまたは巻き付けて熱硬化させ、好適な複合材料にすることができる。

【0186】前記シリコン含浸プリプレグを複数枚重ねて熱硬化させてえられた複合材料は、優れた機械強度を有し、ガラス-エポキシ積層板に比べ誘電率が低く、誘電損失が小さいという特性を有するものである。それゆえ、複合材料の両面または片面に銅、アルミなどからなる金属層を設けることにより、プリント基板用積層板として好適に使用することができる。

【0187】前記プリント基板用積層板の片面または両面に回路を形成することによりプリント基板を製造することができ、さらに、このようにして製造したプリント基板を2枚以上、好ましくは2~15枚重ね、プリント基板とプリント基板との間に前記シリコンワニス含浸プリプレグを挟み込み、熱プレス成形することにより、多層構造を有するプリント基板を製造することができる。

【0188】前記シリコンワニスの硬化物はエポキシ樹脂に比べ耐熱性に優れており、さらに誘電率が低く、誘電損失が低いため、電子回路モジュール用ビルドアップ基板の層間絶縁膜に適している。

10

20

30

40

50

【0189】また、前記シリコンワニスは、プリプレグを製造するかわりに、シリコンワニスと無機の粉体、粒子またはウィスカーとの混合物を製造し、加熱して脱溶媒してフィルム状物をえたり、固体をえたりして用いてもよい。このフィルム状物または固体を粉砕したものは、複雑な形状の固体の成形に適している。

【0190】前記複合成形体としては、たとえばアルミナ粒子単体またはアルミナ粒子とチタ化ホウ素粒子とを添加した高熱伝導性樹脂材料、 $TiO_2$  粒子などの高誘電率粒子を添加した高誘電率コンデンサー材料などがあ 10 げられる。前記高熱伝導性樹脂材料を用い、これとアルミ基板などの金属板状物とを接着させ、さらに銅箔を接着させることにより放熱プリント基板を製造することができる。この放熱プリント基板はパワーモジュールなどの放熱を要する部品搭載基板に適している。また、前記高誘電率コンデンサー材料を用い、これを電極で挟みサンドイッチ構造のコンデンサー部品を製造することができる。また前記高誘電率コンデンサー材料をフィルム状 20 に成形し、基板に直接張り付けることにより、カップリングキャパシタとして好適に使用することができる。

【0191】(A) (1) フェニル基および炭素数 1~3 のアルキル基のうちの 1 種または 2 種を有し、炭素数 1~4 のアルコキシ基を有するジアルコキシシラン、  
(2) 炭素数 1~4 のアルコキシ基を有するフェニルトリアルコキシシランまたはメチルトリアルコキシシラン、  
(3) 金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の 30 少くとも 1 種を含む無機酸または  $PK_a$  値が 0.8~6 である有機酸、および (4) 水または水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤の混合物を加熱下、脱水縮合してえられる 25℃での固有粘度が  $0.1 \sim 10 \text{ cm}^3/\text{g}$  のシリコンオリゴマーをえたのち、

(B) 脂肪族一価アルコールまたはそれを含む混合溶剤ならびに \*

\* (C) 金属原子を含む縮合触媒を加えることを特徴とするシリコンワニスの製法により製造する本発明のシリコンワニスは、コーティング、層間絶縁膜、プリプレグ、積層板、プリント基板などに適した高耐熱シリコン系ワニスである。また、このシリコンワニスは長期間の保存によっても、その特性が安定したものである。

【0192】前記の製法において、前記水または水と脂肪族一価アルコールを除く水溶性有機溶剤とからなる溶剤 (4) がグリコールエーテルを含む溶剤であることにより、加水分解したアルコキシシランおよびその縮合体が、このグリコールエーテルを含む溶剤に溶解しやすくなり、好適なシリコンワニスをえることができる。

【0193】前記の製法において、前記金属を含まずかつ、塩素原子およびリン原子の少くとも 1 種を含む無機酸または  $PK_a$  値が 0.8~6 である有機酸 (3) が、リン酸、塩酸、シュウ酸、酢酸またはギ酸であることにより、ほとんどゲル化させることなくアルコキシシランを縮重合させることができ、好適なシリコンワニスを 20 えることができる。

【0194】前記の製法において、前記金属原子を含む縮合触媒 (C) が、有機酸スズ塩、有機酸鉛塩、有機酸コバルト塩、有機酸亜鉛塩、有機酸マンガン塩、有機酸鉄塩または炭素数 1~4 のアルコキシ基もしくは炭素数 1~4 のアルコキシ基およびアセトキシ基を含むモノチタン化合物であり、有機酸がヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸またはナフテン酸であることにより、この縮合触媒がシラノール縮合に対する触媒効果が大きいので、好適なシリコンワニスをえることができる。

【0195】前記のシリコンワニスと無機の粉体、粒子またはウィスカーとの混合物を加熱して脱溶媒してえられたフィルム状物または固体を粉砕したものを熱プレスによりまたは成形機で成形することを特徴とする複合成形体の製法により、複雑な形状の固体を成形しうる。

フロントページの続き

(72)発明者 足達 廣士  
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 久保田 繁  
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 小早川 三砂緒  
兵庫県三田市三輪二丁目 6 番 1 号 菱電化成株式会社内

(72)発明者 畠中 康司  
兵庫県三田市三輪二丁目 6 番 1 号 菱電化成株式会社内